



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 133/06, B05D 7/26, C08G 18/78	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47700 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02677 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Mai 1997 (26.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 22 878.6 7. Juni 1996 (07.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Lange Kuhle 16, D-48163 Münster-Amelsbüren (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswertherstrasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MULTI-LAYERED PAINT SPRAYING, PROCESS FOR ACHIEVING SAME, AND A SUITABLE, NON-AQUEOUS FINISHING COAT (54) Bezeichnung: MEHRSCICHTIGE LACKIERUNG, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND HIERFÜR GEEIGNETER NICHT-WÄSSRIGER DECKLACK (57) Abstract <p>The present invention relates to a process for achieving multi-layered paint spraying in which (1) an optionally pigmented base coat is applied to a substrate surface; (2) a polymer film is formed from the base coat layer applied in stage (1); (3) optionally one or a plurality of other paint layers is/are applied thereon; (4) a non-aqueous finishing coat is then applied which contains (A) a hydroxy-functional polyacrylate resin, (B) tris(alkoxy carbonylamino)triazine as the cross-linking agent and (C) optionally other cross-linking agents such as blocked isocyanates which are different from the tris(alkoxy carbonylamino)triazine, and/or aminoplast resins; and subsequently (5) the paint layers are baked together, the polyacrylate resin containing secondary OH groups.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem (1) ein ggfs. pigmentierter Basislack auf eine Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Basislackschicht ein Polymerfilm gebildet wird, (3) ggfs. hierauf ein oder mehrere weitere Lackschichten aufgetragen werden, (4) sodann ein nicht-wässriger Decklack aufgebracht wird, der (A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz, (B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und (c) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder Aminoplastharze enthält und anschließend (5) die Lackschichten zusammen eingebrannt werden, wobei das Polyacrylatharz sekundäre OH-Gruppen enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mehrschichtige Lackierung, Verfahren zu deren Herstellung und hierfür geeigneter nicht-wässriger Decklack

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige Lackierung sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung betrifft ferner für die mehrschichtige Lackierung und für das Verfahren zu deren Herstellung geeignete nicht-wässrige Lacke.

Aus dem Verstand der Technik ist ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein nicht-wässriger transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden.

Die Erfindung betrifft auch für dieses Verfahren geeignete nicht-wässrige Lacke.

Das oben beschriebene basecoat/clearcoat-Verfahren wird vor allem zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen, insbesondere Metalleffektlackierungen auf Automobilkarosserien eingesetzt (vgl. z.B. US-A-3,639,147 und EP-A-38 127).

Mit dem basecoat/clearcoat-Verfahren sind Lackierungen herstellbar, die sich im Vergleich zu einschichtigen Decklackierungen durch eine verbesserte Effektgebung und durch die Möglichkeit, Lackierungen mit leuchtenden und reineren Farbtönen herzustellen, auszeichnen.

2

Der in Stufe (1) vorlackierte Basislack bestimmt, je nach Art, Menge und räumlicher Orientierung der eingesetzten Pigmente, den Farbton und gegebenenfalls den Effekt (z.B. Metalleffekt oder Perlglanzeffekt) der Lackierung.

- 5 In Stufe (2) des Verfahrens werden dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislackfilm in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil der organischen Lösemittel bzw. wenigstens ein Teil des Wassers entzogen. Auf diese vorgetrocknete, aber nicht eingebrannte Basislackschicht wird in Stufe (3) ein nicht-wässriger transparenter Decklack aufgebracht (Naß-in-Naß-Verfahren) und in Stufe (4) werden dann Basislackschicht
10 und Decklackschicht zusammen eingebrannt.

Der in Stufe (3) aufgetragene transparente Decklack verleiht der Zweischichtlackierung Glanz und Fülle und schützt die in Stufe (1) aufgetragene pigmentierte Lackschicht vor chemischen und physikalischen Angriffen.

15

- Mit dem in Rede stehenden Verfahren können nur dann qualitativ hochwertige Zweischichtlackierungen erhalten werden, wenn der in Stufe (3) aufgetragene transparente Decklack die in den Stufen (1) und (2) aufgetragene Basislackschicht nicht so stört, daß es zu einer Verschlechterung des optischen Effektes (z.B.
20 Wolkenbildung) kommt. Andererseits muß der transparente Decklack so zusammengesetzt sein, daß er nach dem in Stufe (4) durchgeführten Einbrennprozeß auf der Basislackschicht gut haftet. Weitere wichtige Eigenschaften, die die nach dem Einbrennprozeß erhaltene transparente Decklackschicht aufweisen muß, sind hohe Transparenz, guter Glanz und gute mechanische Eigenschaften, wie Härte,
25 Kratzfestigkeit und Elastizität. Nicht zuletzt muß die nach dem Einbrennprozeß erhaltene transparente Decklackschicht eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse (z.B. Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit in Form von Wasserdampf, Regen, Tau, Belastung durch Strahlung usw....) und gegen Angriffe durch Säuren oder andere Chemikalien, wie z.B. organische Lösemittel aufweisen.

3

Außerdem sollen die in Stufe (3) aufgetragenen transparenten Decklacke einen möglichst niedrigen Gehalt an organischen Lösemitteln und eine gute Lagerstabilität aufweisen.

- 5 In der JP-A-2-242867 wird ein basecoat/clearcoat-Verfahren beschrieben, bei dem in Stufe (3) nicht-wäßrige transparente Decklacke aufgetragen werden, die (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Kunstharz, (B) ein Aminoplastharz und (C) ein blockiertes Polyisocyanat enthalten, wobei die Komponenten (B) und (C) so auszuwählen sind, daß die Temperatur, bei der eine chemische Reaktion zwischen (A) und (C) einsetzt, höchstens 20°C unter und höchstens 50°C über der Temperatur, bei der eine chemische Reaktion zwischen (A) und (B) einsetzt, liegen soll.

- Als Blockierungsmittel zur Herstellung der Komponente (C) werden genannt: Flüchtige, niedermolekulare, aktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglykolmonoethylether und andere aliphatische oder aromatische Monoalkohole, Dimethyl- oder Diethylaminoethanol und andere hydroxylgruppenhaltige tertiäre Amine, Acetonoxim, Methylethylketonoxim und andere Oxime, Acetylaceton, Acetessigsäureester, Malonsäureester und andere aktive Methylengruppen enthaltende Verbindungen, ϵ -Caprolactam und andere Lactame und Phenol. Als Blockierungsmittel werden vorzugsweise aliphatische Monoalkohole, Oxime und Caprolactame eingesetzt.

- Die in der JP-A-2-242867 beschriebenen transparenten Decklacke liefern Lackierungen, die insbesondere hinsichtlich der Beständigkeit gegen organische Lösemittel und Säuren, Glanz, Transparenz und Resistenz gegenüber Vergilbung verbessert werden sollten.

- In der DE-B-26 39 491 werden nicht-wäßrige Lacke beschrieben, die ein hydroxylgruppenhaltiges Polyester- und/oder Alkydharz, mit einem Acetessigsäurealkylester blockiertes Hexamethyldiisocyanat und/oder mit einem

4

Acetessigsäurealkylester blockiertes 2,2,4 Trimethylhexamethylendiisocyanat und ein Aminoplastharz enthalten. Diese Lacke können auch als transparente Decklacke im Bereich der Kraftfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Mit diesen Lacken werden Lackierungen erhalten, die insbesondere bei Anwendung von erhöhten
5 Einbrenntemperaturen und/oder verlängerten Einbrennzeiten vergilben und die insbesondere hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Säuren und organischen Lösemitteln sowie hinsichtlich der Kratzbeständigkeit verbessert werden sollten.

Eine Verbesserung der Eigenschaften der Lacke läßt sich durch den Einsatz spezieller Vernetzungsmittel erreichen. Hier sind insbesondere die aus den US-PS 5084541, 4939213, 5288865, 4710542 und den EP-Anmeldungen 0565774, 0541966, 0604922 und der EP-PS 0245700 bekannten Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine und deren
15 Derivate zu nennen. Derartige Lacke zeichnen sich durch eine besonders gute Chemikalienfestigkeit aus, die sich in besonderer Weise in guten Ergebnissen bei der Freibewitterung in der Jacksonville/Florida zeigt. Die engmaschige Vernetzung solcher Formulierungen hat jedoch den Nachteil der erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeitsbelastungen, die sich in einem Weißenlaufen der Lackschichten nach derartigen Belastungen äußert.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung zur Verfügung zu stellen, bei dem ein

- (1) ein ggfs. pigmentierter Basislack auf eine Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Basislackschicht ein Polymerfilm gebildet
25 wird,
- (3) ggfs. hierauf ein oder mehrere weitere Lackschichten aufgetragen werden,
- (4) sodann ein nicht-wäßriger Decklack aufgebracht wird, der

- A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,
- 30 B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und
- C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die

5

verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder Aminoplastharze enthält, und anschließend

- 5 (5) die Lackschichten zusammen eingebrannt werden, welches zu Lackschichten führt, die sowohl bei der Freibewitterung in Jacksonville als auch bei Feuchtigkeitsbelastungen zu guten Ergebnissen führt.

10 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Polyacrylatharz sekundäre OH-Gruppen enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch eine mehrschichtige Lackierung, enthaltend

- 15 (1) eine Schicht eines Polymerfilms eines ggfs. pigmentierten Basislacks, der auf eine Substratoberfläche aufgebracht ist,
(2) ggfs. ein oder mehrere hierauf aufgebraachte Lackschichten,
(3) eine Schicht eines nicht-wäßrigen Decklacks, der

- 20 A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,
B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und
C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder Aminoplastharze enthält und anschließend

25 (4) die Lackschichten zusammen eingebrannt werden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyacrylatharz sekundäre OH-Gruppen enthält.

- 30 Die Erfindung hat ferner einen nicht-wäßrigen Lack zum Gegenstand, enthaltend
A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,

6

B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und

C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder Aminoplastharze d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyacrylatharz (A) sekundäre OH-Gruppen enthält.

Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung des genannten nicht-wäßrigen Lackes zur Herstellung von transparenten Decklacken und die Verwendung der mehrschichtigen Lackierung zur Beschichtung von Automobilkarosserien.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen zeichnen sich durch hohe Härte, hohen Glanz, gute Haftung zwischen Basislackschicht und Decklackschicht, guten Decklackstand, gute Kratzbeständigkeit und gute Beständigkeit gegen klimatische Einflüsse, organische Lösemittel und Säuren sowie hohe Resistenz gegenüber Vergilbung (insbesondere gegen Vergilbung die infolge von hohen Einbrenntemperaturen und/oder infolge von langen Einbrennzeiten auftritt) aus. Diese guten Eigenschaften werden auch bei Verwendung unterschiedlicher Basislacke erhalten. Die erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Decklacke zeichnen sich außerdem durch hohe Lagerstabilität aus und können auch mit einem niedrigen Gehalt (z.B. kleiner als 50 Gew.-%) an organischen Lösemitteln gut verarbeitet werden. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Lacke durch eine gute Beständigkeit gegenüber den speziellen Bewitterungseinflüssen in der Jacksonville-Auslage und eine geringe Empfindlichkeit gegenüber einer Feuchtigkeitsbelastung aus. Demzufolge ist das sonst zu beobachtende Weißanlaufen der Lackschichten bei der vorliegenden Erfindung nicht zu verzeichnen.

In der Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise

7

beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-297 576, EP-A-69 936, EP-A-89 497, EP-A-195 931, EP-A-228 003, EP-A-38 127 und DE-A-28 18 100. In diesen
5 Patendokumenten sind auch weitere Informationen über das in Rede stehende basecoat/clearcoat-Verfahren zu finden.

In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem in Stufe (1) applizierten Basislack in einer Abdunstphase die Lösemittel bzw. das Wasser entzogen. Die
10 Basislackschicht kann auch eingebrannt werden. Das ist aber aus ökonomischen Gründen nachteilig, weil dann zur Herstellung der Mehrschichtlackierung mehrere Einbrennvorgänge anstelle von einem Einbrennvorgang benötigt werden.

In der Stufe (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise transparente
15 nicht-wäßrige Lacke eingesetzt.

Hydroxylgruppenhaltige Polyacrylatharze sind gut bekannt. Beispiele für solche Harze und deren Herstellung werden beispielsweise in der JP-A-2-24 28 67, DE-B-26 39 491 sowie in den auf Seite 6 in den Zeilen 31 bis 36 genannten Patendokumenten
20 beschrieben.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise als Komponente (A) Polyacrylatharze eingesetzt, die Hydroxylzahlen von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, ganz besonders bevorzugt 100 bis 200, Säurezahlen von 0 bis 35, bevorzugt 0 bis
25 23, ganz besonders bevorzugt 3,9 bis 15,5, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +70 °C, bevorzugt -20 bis +40 °C, ganz besonders bevorzugt -20 bis +15 °C und zahlenmittlere Molekulargewichte von 1500 bis 30000, bevorzugt 2000 bis 15000, ganz besonders bevorzugt 2500 bis 5000 aufweisen.

8

Als Komponente (A) werden besonders bevorzugt Polyacrylatharze eingesetzt, die herstellbar sind, indem

- 5 (a) 10 bis 92, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% eines Alkyl- oder Cycloalkylacrylates oder eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylates mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren
- 10 (b) 8 bis 60, vorzugsweise 12,5 bis 51 Gew.-% eines Hydroxyalkylacrylates oder eines Hydroxylalkylmethacrylates mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, wobei die Gesamtmenge der hydroxyfunktionellen Acrylate oder Methacrylate aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit primären OH-Gruppen und 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%
- 15 hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit sekundären OH-Gruppen kombiniert wird,
- (c) 0,0 bis 5,0, vorzugsweise 0,0 bis 3,0 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und
- (d) 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% von (a), (b) und (c) verschiedene, mit (a),
- 20 (b) und (c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere oder Mischungen aus solchen Monomeren umgesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt werden Polyacrylatharze, die herstellbar sind, indem

- (a) 20 bis 60 eines Alkyl- oder Cycloalkylacrylates oder eines Alkyl- oder
- 25 Cycloalkylmethacrylates mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren
- (b) 20 bis 41 Gew.-% eines Hydroxyalkylacrylates oder eines Hydroxylalkylmethacrylates mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, wobei die Gesamtmenge der
- 30 hydroxyfunktionellen Acrylate oder Methacrylate aus 25 bis 50 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylate oder Methacrylaten mit primären OH-Gruppen und

9

75 bis 50 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit sekundären OH-Gruppen kombiniert wird,

(c) 0,5 bis 2 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und

- 5 (d) 0 bis 30 Gew.-% von (a), (b) und (c) verschiedene, mit (a), (b) und (c) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere oder Mischungen aus solchen Monomeren umgesetzt werden.

Als Beispiele für (a)-Komponenten werden genannt:

- 10 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und 2-Ethyl-hexylacrylat bzw. -methacrylat sowie Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat.

Als Beispiele für (b)-Komponenten mit primären OH-Gruppen werden genannt:

- 15 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat sowie deren Addukte mit E-Caprolacton;

als Beispiele für (b)-Komponenten mit sekundären OH-Gruppen werden genannt:

- 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat sowie die Addukte von
20 Acrylsäure und Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versäure.

Als Beispiele für (d)-Komponenten werden genannt:

- Vinylaromaten, wie beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, α -Ethylstyrol, kernsubstituierte Di-ethylstyrole, Isopropylstyrol, Butylstyrole und Methoxystyrole;
25 Vinylether, wie beispielsweise Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether und Isobutylvinylether und Vinylester, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

- 30 Die Hydroxylzahl und die Säurezahl der Polyacrylatharze kann der Fachmann problemlos durch die Menge an eingesetzter Komponente (b) bzw. (c) steuern.

10

Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylatharze wird durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel, mit der die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

5

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

10

T_G = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes

x = Anzahl der im Polyacrylatharz einpolymerisierten verschiedenen Monomeren.

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

15

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichtes (z.B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Einsatz von Kettenübertragungsmitteln usw.) gehören zum Fachwissen des Durchschnittsfachmanns und müssen hier nicht näher erläutert werden.

20 Als Komponente (A) können auch Gemische der beschriebenen Polyacrylatharze mit anderen Kunstharzen eingesetzt werden. Beispiele sind Polyesterharze bzw. Alkydharze, die herstellbar sind, indem

(α) eine cycloaliphatische oder aliphatische Polycarbonsäure oder eine Mischung aus
25 solchen Polycarbonsäuren

(β) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyol mit mehr als zwei Hydroxylgruppen im Molekül oder eine Mischung aus solchen Polyolen

(γ) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol oder eine Mischung aus solchen Diolen und

30 (δ) eine aliphatische lineare oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäure oder eine Mischung aus solchen Monocarbonsäuren

11

in einem molaren Verhältnis von $(\alpha) : (\beta) : (\gamma) : (\delta) = 1,0 : 0,2 - 1,3 : 0,0 - 1,1 : 0,0 - 1,4$, vorzugsweise $1,0 : 0,5 - 1,2 : 0,0 - 0,6 : 0,2 - 0,9$ zu einem Polyesterharz bzw. Alkydharz umgesetzt werden.

- 5 Als Beispiele für die Komponente (α) werden genannt: Hexahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

- 10 Als Beispiele für die Komponente (β) werden genannt: Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin.

- Als Beispiele für die Komponente (γ) werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-
 15 1,3,2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, Hydroxypivalinsäureneo-pentylglykolester und Dimethylolcyclohexan.

- Als Beispiele für die Komponente (δ) werden genannt: 2-Ethylhexansäure,
 20 Laurinsäure, Isooctansäure, Isononansäure und Monocarbonsäuremischungen, die aus Kokosfett oder Palmkernfett gewonnen werden.

- Die Herstellung von Hydroxylgruppen tragenden Polyester- und/oder Alkydharzen ist z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, dritte Auflage, 14. Band,
 25 Urban & Schwarzenberg, München, Berlin 1863, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, in den Büchern: Résines Alkydes-Polyesters von J. Bourry, Paris Verlag Dunod 1952, Alkyd Resins von C.R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York 1961 und Alkyd Resin Technology von T.C. Patton, Interscience Publishers 1962 beschrieben.

12

Als Komponente (B) werden Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4 939 213, der US-PS 5 084 541 und der EP 0 624 577 eingesetzt. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

5 Die Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht. Ebenso sind Aminoplastharze z.B. Melamine, einsetzbar.

10

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als
15 Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

20

Als Komponente (C) werden vorzugsweise mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol und/oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze, die im statistischen Mittel
25 pro Triazinring noch 0,1 bis 0,25 an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, als Komponente (B) eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Decklacke können auch als Komponente (C) ein blockiertes Polyisocyanat oder eine Mischung aus blockierten Polyisocyanaten
30 enthalten.

13

Prinzipiell können alle auf dem Lackgebiet einsetzbaren Polyisocyanate zur Herstellung der Komponente (C) eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind

5 Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1,3-Bis-(2-isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI) sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere nieder-molekulare Polyole, wie z.B. Trimethylolpropan und von diesen Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppen- und/oder biuretgruppenhaltige

10 Polyisocyanate.

Als Polyisocyanate werden besonders bevorzugt Hexa-methyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat, von die-sen Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- oder biuret-gruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als zwei Isocyanatgruppen im Molekül enthalten sowie Umsetzungsprodukte aus Hexamethyldiisocyanat und Iso-

15 phorondiisocyanat oder einer Mischung aus Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 - 0,5 Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie zum Beispiel Trimethylolpropan, eingesetzt.

20 Als Blockierungsmittel können Dialkylmalonate oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt werden.

Als Beispiele für einsetzbare Dialkylmalonate seien Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten genannt, wie z.B. Malonsäuredimethylester und

25 Malonsäurediethylester, wobei Malonsäurediethyl-ester bevorzugt eingesetzt wird.

Weiterhin sind andere aktive Methylengruppen enthaltende Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln einsetzbar.

Als Beispiele seien genannt: Acetessigsäuremethyl-, ethyl-, -propyl-, butyl-, -pentyl-,

30 hexyl-, heptyl-, octyl-, nonyl-, -decyl- oder -dodecyl-ester, Acetonoxim,

14

Methylethylketoxim, Acetylaceton, Formaldoxim, Acetaldoxim, Benzophenoxim, Acetoxim und Diisobutylketoxim.

Die Komponenten (A), (B) und (C) werden in den erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Decklacken im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß die
5 Komponente (A) in einer Menge von 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, die Komponente (B) in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und die Komponente (C) in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 35 Gew.-% vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf $(A) + (B) + (C) = 100$ Gew.-%
10 und auf den Feststoffanteil der Komponente (A), (B) und (C) bezogen sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Decklacke enthalten vorzugsweise keine bzw. nur transparente Pigmente. Als organische Lösemittel enthalten die Decklacke übliche zur Herstellung von Lacken gebräuchliche organische Lösemittel.
15 Die Decklacke können außerdem noch weitere gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Lichtschutzmittel, Verlaufshilfsmittel usw. enthalten.

Die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Decklacken hergestellten Mehrschichtlackierungen weisen die vorteilhaften Eigenschaften insbesondere auch
20 dann auf, wenn sie unter den zur Zeit bei der Automobilserienlackierung angewandten Einbrennbedingungen (30 Minuten bei 130°C oder 20 Minuten bei 140°C) eingebrannt worden sind.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Mengen- und
25 Prozentangaben sind, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird, als Gewichtsangaben zu verstehen.

Acrylatharz A (erfindungsgemäß)

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 731 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C werden eine Monomermischung aus 458 g Ethylhexylmethacrylat, 183 g n-Butylmethacrylat, 214 g Styrol, 183 g 2-Hydroxyethylacrylat, 458 g 2-Hydroxypropylmethacrylat und 31 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 153 g t-Butylperethylhexanoat in 92 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 65 % (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C), eine Säurezahl von 17 und eine Viskosität von 24,5 dPas (gemessen an einer 60 %-igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

Acrylatharz B (Vergleichsbeispiel)

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 731 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C werden eine Monomermischung aus 763 g Ethylhexylmethacrylat, 122 g n-Butylmethacrylat, 214 g Styrol, 397 g 4-Hydroxybutylacrylat und 31 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 153 g t-Butylperethylhexanoat

16

in 92 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiator dosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 65 % (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C), eine Säurezahl von 17 und eine Viskosität von 3,8 dPas (gemessen an einer 60 %-igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

10

Acrylatharz C (Vergleichsbeispiel)

In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 731 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C werden eine Monomermischung aus 546 g Ethylhexylmethacrylat, 183 g n-Butylmethacrylat, 214 g Styrol, 552 g 2-Hydroxyethylacrylat und 31 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 153 g t-Butylperethylhexanoat in 92 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiator dosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 65 % (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C), eine Säurezahl von 19 und eine Viskosität von 19 dPas (gemessen an einer 60 %-igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

30

Tabelle 1

	Acrylatharz A	Acrylatharz B	Acrylatharz C
EHMA ¹⁾	458	763	546
nBMA ²⁾	183	122	183
Styrol	214	214	214
2-HEA ³⁾	183	----	552
4-HBA ⁴⁾	—	397	—
HPMA ⁵⁾	458	----	----
AS ⁶⁾	31	31	31
TBPEH ⁷⁾	153	153	153

5

1) 2-Ethylhexylmethacrylat

2) n-Butylmethacrylat

3) 2-Hydroxyethylacrylat

4) 4-Hydroxybutylacrylat

10 5) 2-Hydroxypropylmethacrylat

6) Acrylsäure

7) tert.-Butylperethylhexanoat

15 Herstellung der Klarlacke

Die Klarlacke werden hergestellt, indem man die Polyacrylatharzlösungen einwiegt, dann unter Rühren die in Tab. 2 angegebenen Mengen Triazinvernetzer, Lösemittel, UV-Adsorber, Radikalfänger und Verlaufsmittel zugibt und gut einrührt. Die

20 erhaltenen Lacke werden ggfs. für die Applikation mit Xylol auf eine Viskosität von 23 sec (gemessen mit einem DIN-4 Becher bei 20 °C) eingestellt.

18

Tabelle 2

	Klarlack A	Klarlack B	Klarlack C
Acrylatharz A	55,0	----	----
Acrylatharz B	----	62,4	----
Acrylatharz C	----	----	55,0
Triazinvernetzer ¹⁾	28,2	18,5	28,2
UV-Absorber ²⁾	0,8	0,9	0,8
Radikalfänger ³⁾	1,0	1,1	1,0
Verlaufsmittel ⁴⁾	1,5	1,7	1,5
Benzin 180/210	6,0	6,8	6,0
Xylol	2,5	2,8	2,5
Solvento 150	7,1	6,0	6,0
Weißanlaufen ⁵⁾	nein	nein	ja
Jacksonville-Note ⁶⁾	3,5	10	4

5

¹⁾ Triazinvernetzer gemäß US 4939312, US5054541 (Cytec)

²⁾ handelsübliche UV-Absorber der Benzotriazolklasse

³⁾ handelsüblicher Radikalfänger auf Basis eines sterisch gehinderten Amins

10 ⁴⁾ handelsübliches Verlaufsmittel auf Basis eines Polydimethylsiloxans

⁵⁾ Weißanlaufen nach Feuchtigkeitsbelastung (240 h/40°C, 100 % rel. Luftfeuchte)

⁶⁾ Blechaulage in Jacksonville/Florida; Note 1 (gut) - 10 (schlecht)

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem
(1) ein ggfs. pigmentierter Basislack auf eine Substratoberfläche aufgebracht
wird,
(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Basislackschicht ein Polymerfilm gebildet
wird,
10 (3) ggfs. hierauf ein oder mehrere weitere Lackschichten aufgetragen werden,
(4) sodann ein nicht-wäßriger Decklack aufgebracht wird, der
- A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,
B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und
15 C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die
verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder
Aminoplastharze
enthält
- 20 und anschließend
(5) die Lackschichten zusammen eingebrannt werden,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz sekundäre OH-
Gruppen enthält.
- 25 2. Mehrschichtige Lackierung enthaltend
(1) eine Schicht eines Polymerfilms eines ggfs. pigmentierten Basislacks, der auf
eine Substratoberfläche aufgebracht ist,
(2) ggfs. ein oder mehrere hierauf aufgetragene Lackschichten,
(3) eine Schicht eines nicht-wäßrigen Decklacks, der
- 30 A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,

B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und
C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die
verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder
Aminoplastharze
5 enthält

und anschließend

(4) die Lackschichten zusammen eingebrannt werden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyacrylatharz sekundäre OH-
10 Gruppen enthält.

3. Nicht-wäßriger Lack enthaltend,

A) ein hydroxyfunktionelles Polyacrylatharz,

B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und

15 C) ggfs. weitere Vernetzungsmittel, wie blockierte Isocyanate, die
verschieden von dem Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin sind, und/oder
Aminoplastharze
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyacrylatharz sekundäre OH-
Gruppen enthält.

20

4. Verfahren oder mehrschichtige Lackierung oder nicht-wäßriger Lack nach
einem der Ansprüche 1 bis 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Decklack transparent ist.

25 5. Verfahren oder mehrschichtige Lackierung oder nicht-wäßriger Lack nach
einem der Ansprüche 1 bis 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyacrylatharz eine
Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise von 60 bis 210, eine Säurezahl von
0 bis 35, vorzugsweise von 0 bis 23, eine Glasübergangstemperatur von -35 bis

+70 °C, vorzugsweise von -20 bis +40 °C und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 30000, vorzugsweise von 2000 bis 15000 aufweist.

- 5 6. Verfahren oder mehrschichtige Lackierung oder nicht-wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 100 bis 200, eine Säurezahl von 3,9 bis 15,5, eine Glasübergangstemperatur von -20 bis +15 °C, und ein zahlenmittleres
10 Molekulargewicht von 2500 bis 5000 aufweist.
7. Verfahren oder mehrschichtige Lackierung oder nicht-wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A)
- 15 a) 10 bis 92 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% eines Alkyl- oder Cycloalkylacrylats oder eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren,
- 20 b) 8 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 51 Gew.-% einer Mischung aus hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest, wobei die Gesamtmenge der hydroxyfunktionellen Acrylate oder Methacrylate aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit primären OH-Gruppen und 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylaten oder
25 Methacrylaten mit sekundären OH-Gruppen kombiniert wird,
- c) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und
- 30 d) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% von a), b) und c) verschiedene, mit a), b) und c) copolymersierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Mischungen aus solchen Monomeren enthält.

8. Verfahren oder mehrschichtige Lackierung oder nicht-wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A)
- 5 a) 20 bis 60 Gew.-% eines Alkyl- oder Cycloalkylacrylats oder eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren,
- 10 b) 20 bis 41 Gew.-% einer Mischung aus hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest, wobei die Gesamtmenge der hydroxyfunktionellen Acrylate oder Methacrylate aus 25 bis 50 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit primären OH-Gruppen und 75 bis 50 Gew.-% hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten mit sekundären OH-Gruppen kombiniert wird,
- 15 c) 0,5 bis 2 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und
- d) 0 bis 30 Gew.-% von a), b) und c) verschiedene, mit a), b) und c) copolymersierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Mischungen aus solchen Monomeren
- 20 enthält.
9. Verwendung des nicht-wäßrigen Lacks nach einem der Ansprüche 3 bis 8 zur Herstellung von transparenten Decklacken.
- 25 10. Verwendung der mehrschichtigen Lackierung nach einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 8 zur Beschichtung von Automobilkarosserien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/EP 97/02677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D133/06 B05D7/26 C08G18/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D B05D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 604 922 A (AMERICAN CYANAMID COMP.) 6 July 1994 see page 3, line 4 - line 13 see page 6, line 1 - line 23 see page 7, line 19 - line 53 see example 2 see claims 1,3-5,8,22	3,5
Y	idem.	1,2
A	idem.	7,8,10
Y	WD 94 22969 A (BASF LACKE & FARBEN ;ROECKRATH ULRIKE (DE); WIGGER GEORG (DE); BAR) 13 October 1994 see claim 1	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 1997

Date of mailing of the international search report

03.09.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 97/02677

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 95 23653 A (BASF LACKE & FARBEN ;BRUENNEMANN MICHAEL (DE); RINK HEINZ PETER (D) 8 September 1995 see claim 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 604922 A	06-07-94	US 5574103 A	12-11-96
		CA 2112415 A	30-06-94
		JP 6228305 A	16-08-94
		US 5593735 A	14-01-97
WO 9422969 A	13-10-94	DE 4310414 A	06-10-94
		AU 6536294 A	24-10-94
		EP 0692007 A	17-01-96
		ZA 9401850 A	24-01-95
WO 9523653 A	08-09-95	DE 4407409 A	07-09-95
		AU 1849495 A	18-09-95
		EP 0748262 A	18-12-96
		ZA 9501683 A	12-12-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 97/02677

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D133/06 B05D7/26 C08G18/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D B05D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 604 922 A (AMERICAN CYANAMID COMP.) 6. Juli 1994 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 13 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 23 siehe Seite 7, Zeile 19 - Zeile 53 siehe Beispiel 2 siehe Ansprüche 1,3-5,8,22	3,5
Y	idem.	1,2
A	idem.	7,8,10
Y	--- WO 94 22969 A (BASF LACKE & FARBEN ;ROECKRATH ULRIKE (DE); WIGGER GEORG (DE); BAR) 13. Oktober 1994 siehe Anspruch 1 ---	1,2
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.09.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02677

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 95 23653 A (BASF LACKE & FARBEN ;BRUENNEMANN MICHAEL (DE); RINK HEINZ PETER (D) 8.September 1995 siehe Anspruch 1</p> <p>-----</p>	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 604922 A	06-07-94	US 5574103 A	12-11-96
		CA 2112415 A	30-06-94
		JP 6228305 A	16-08-94
		US 5593735 A	14-01-97
WO 9422969 A	13-10-94	DE 4310414 A	06-10-94
		AU 6536294 A	24-10-94
		EP 0692007 A	17-01-96
		ZA 9401850 A	24-01-95
WO 9523653 A	08-09-95	DE 4407409 A	07-09-95
		AU 1849495 A	18-09-95
		EP 0748262 A	18-12-96
		ZA 9501683 A	12-12-95